

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

097171399

PCT/JP97/01350

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT13.04.97
REC'D 16 JUN 1997

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1996年 4月19日

出 願 番 号

Application Number:

平成 8年特許願第098761号

出 願 人

Applicant (s):

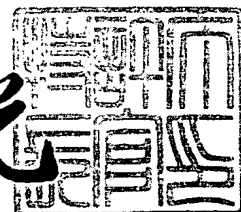
出光石油化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1997年 5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平09-3041392

【書類名】 特許願

【整理番号】 ID1-1283

【提出日】 平成 8年 4月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 5/18
C08L 89/00

【発明の名称】 表面仕上り剤及び表面処理製品

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市白浜町甲 8 4 1 番地の 3 出光石油化学株式会社内

【氏名】 佐野 真弘

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市白浜町甲 8 4 1 番地の 3 出光石油化学株式会社内

【氏名】 安江 隆治

【特許出願人】

【識別番号】 000183657

【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代表者】 河野 映二郎

【代理人】

【識別番号】 100079083

【弁理士】

【氏名又は名称】 木下 實三

【電話番号】 03(3393)7800

【選任した代理人】

【識別番号】 100094075

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 寛二

特平 8-098761

【電話番号】 03(3393)7800

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 021924

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003441

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面仕上げ剤及び表面処理製品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 タンパク質を架橋剤で処理することにより得られた機能性タンパク質と、水系樹脂とを含むことを特徴とする表面仕上げ剤。

【請求項2】 請求項1に記載の表面仕上げ剤により表面処理された表面処理製品。

【請求項3】 前記表面処理製品は、フィルム、シート、レザー、編み物、織物又は不織布である請求項2に記載の表面処理製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、機能性タンパク質を含有する表面仕上げ剤及びこの表面仕上げ剤によって表面処理された製品に関する。

【0002】

【背景技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、例えば繊維製品にタンパク質の有するタッチ感や吸放湿性等を付与するための種々の方法が提案されている。

例えば、繊維製品の場合、柔軟仕上げ剤（シリコーン系エマルジョン等）にタンパク質パウダーを配合して繊維に固着させる方法がある。使い捨て製品のような耐洗濯性が要求されない製品の場合には、この方法によっても必要な特性は得られている。しかし、パンティストッキングやブラウスのような何回も洗濯する製品の場合には、洗濯の回数が増えるとパウダーが脱落する虞れがある。また、従来のパウダーでは、加工時に処理浴中でパウダーが沈降して均一に分散しないこともある。

【0003】

また、柔軟仕上げ剤に加水分解したタンパク質パウダーを配合して繊維に固着させる方法もある。この方法によれば、タンパク質パウダーの分子量が低く、水に溶解易いため、処理浴中で均一に分散していて繊維に均一に固着することはで

きる。しかし、タンパク質パウダーが水溶性であるため、タンパク質パウダーが流出しやすく、製品の耐洗濯性については不良である。

【0004】

一方、フィルム、シート、レザー等の製品の場合、表面処理剤（アクリルエマルジョン等）にタンパク質パウダーを配合して、表面仕上げ層を形成する方法がある。しかし、この方法によって得られた製品は、耐摩耗性等の物性が劣っている。また、パウダーが光の透過を妨げるため、透明フィルムへの製品展開に難がある。

また、表面処理剤に加水分解したタンパク質パウダーを配合して、表面仕上げ層を形成する方法がある。しかし、この方法によって得られた製品は、タンパク質パウダーの分子量が低く、水に溶解易いため、耐水性に劣り、実用に供し得ない。

【0005】

そこで、本発明は、洗濯等に対する耐久性があって、長期間使用しても良好なタッチ感、吸水性、透明性等を維持できる表面仕上げ剤及び表面処理製品を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1発明に係る表面仕上げ剤は、タンパク質を架橋剤で処理することにより得られた機能性タンパク質と、水系樹脂とを含むことを特徴とする。

【0007】

前記機能性タンパク質は、より具体的には、下記の工程により得られたものである。

(1) タンパク質含有水溶液と、有機溶媒に溶解させた架橋剤とを反応させ、架橋剤を含むタンパク質の水相を分取する。

(2) 前記架橋剤を含むタンパク質溶液のpHをタンパク質の等電点以上とした後、改質タンパク質を分離し、乾燥して粉末化する。

【0008】

前記タンパク質としては、任意に選ぶことができる。例えば、ニワトリ、ウズ

ラ、アヒル、ガチョウ等の卵の卵白、ホエー（乳漿）、カゼイン、血清タンパク、コラーゲン、ゼラチン、フィブロイン、セリシン等を使用できる。

前記架橋剤としては、ジイソシアネート化合物、ジアルデヒド化合物、ジケトン化合物等を使用できる。前記ジイソシアネート化合物には、トルエンジイソシアネート（TDI）、ジイソシアネートジフェニルメタン（MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ナフタリンジイソシアネート（NDI）等が含まれる。

【0009】

前記架橋剤を溶解させる有機溶媒としては、クロロホルム、ヘキサン、トルエン等を使用できる。

前記水系樹脂とは、溶媒が水の樹脂を指し、エマルジョンと水溶性樹脂が含まれる。エマルジョンには、シリコーン系、アクリル系、ウレタン系、酢酸ビニル系、塩化ビニル系等のエマルジョンがある。水溶性樹脂には、ポリビニルアルコール、セルロース系高分子、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキサイド等がある。

前記処理により得られた機能性タンパク質は、水溶性であるが、熱固着後は水に不溶性となる。

【0010】

本発明の表面仕上げ剤は、機能性タンパク質を溶解し、その後水系樹脂と混合することによって調製できる。

即ち、前記機能性タンパク質の溶解は、タンパク質粉末を水に常温で分散させ、攪拌しながら60～80℃に昇温して液が透明になるまで完全に溶解した後、常温まで冷却することにより行う。

前記水系樹脂との混合は、水系樹脂中に前記機能性タンパク質溶液を適当な割合で加えることにより行う。

前記機能性タンパク質の含有量は、例えば0.1～50wt%とし、好ましくは1～30wt%とする。0.1wt%より少ない場合には十分な効果が得られなくなり、50wt%より多い場合には剥がれ易くなったり、透明性が悪くなる。

【0011】

本発明の第2発明に係る表面処理製品は、第1発明の表面仕上げ剤により表面処理されたものである。

本発明の第3発明に係る表面処理製品は、前記表面処理製品がフィルム、シート、レザー、編み物、織物又は不織布である。

【0012】

フィルム、レザー等の場合、本発明の表面仕上げ剤により良好な表面滑性、良タッチ感等を付与できる。形成された表面仕上げ層は、透明性に優れているため、下地のプリントの柄や透明フィルム、シートの透明性を損なうことなく表面仕上げ剤の有する特性を付与できる。

また、繊維製品等の場合、表面仕上げ剤が熱固着した後、タンパク質が水に不溶性となるため、繰り返し洗濯してもタンパク質の脱落がなくなる。従って、このような繊維製品等は、耐久性に優れているため、長期間使用しても良好なタッチ感、吸水性、透湿性、透明性等を維持できる。

【0013】

フィルム、シート又はレザーに対する表面処理法としては、スプレーコーティング法、グラビアコーティング法、ナイフコーティング法等を使用することができる。

編み物、織物又は不織布に対する表面処理法としては、ディッピング法、パッドドライ法、スプレーコーティング法等を使用することができる。

なお、耐久性や耐洗濯性が要求されない製品に対しては、表面仕上げ剤中に従来のタンパク質パウダーや加水分解タンパク質パウダーを混合して使用してもよい。

【0014】

【発明の実施の形態】

本実施形態に係る表面仕上げ剤は、次のようにして調製できる。

まず、機能性タンパク質を次のようにして調製する。

タンパク質含有水溶液と、有機溶媒に溶解させた架橋剤とを反応させ、架橋剤を含む水相のタンパク質溶液を分取する。なお、タンパク質は、加水分解等の前処理により、水に対する溶解性を向上させておいてから使用するのが好ましい。

この後、前記架橋剤を含むタンパク質溶液のpHをタンパク質の等電点以上とする。この後、改質タンパク質を分離し、乾燥して機能性タンパク質の粉末を得る。

【0015】

次に、得られた前記タンパク質粉末を水に常温で分散させ、攪拌しながら例えば60～80℃に昇温して液が透明になるまで完全に溶解した後、常温まで冷却する。

次に、この機能性タンパク質溶液を水系樹脂中に適当な割合で加えて混合することにより本実施形態に係る表面仕上げ剤を得る。

この表面仕上げ剤を使用して、フィルム、シート、レザー、編み物、織物又は不織布に表面処理を施して表面処理層を形成する。

【0016】

【実施例】

【実施例1】

ホエータンパク質粉末を水で希釈してタンパク質濃度を3.5%とし、水酸化ナトリウムでpH12に調整した。このタンパク質溶液に2,4-トルエンジイソシアネート(TDI)をクロロホルムに溶解したものを加えて45℃で2時間反応させた。反応後、反応液を室温に2時間放置して水層とクロロホルム層に分離した。次に、濾過によりクロロホルム層を除去して水層を分取した。得られた水層のpHを7に調整した後、乾燥させて機能性タンパク質粉末を得た。

【0017】

次に、得られた機能性タンパク質粉末50gを水950gに分散させ、この分散液を80℃の湯浴中で20分間攪拌しながら完全に溶解させて5wt%溶液を得た。この溶液を自然冷却させた後、この溶液82gを100gのアクリル系エマルジョン〔ヨドゾール2D540(商品名)、カネボウエヌ・エス・シー株式会社〕と混合し、プロペラ式攪拌機で均一に混合して表面仕上げ剤の溶液を得た。

次に、この表面仕上げ剤溶液を透明のポリ塩化ビニルシートに塗布量が10g/m²となるようにグラビアコーティング機で塗布した後、120℃で乾燥させて表面仕上げ層の形成されたシートを得た。

【0018】

〔比較例1〕

実施例1に係る機能性タンパク質に代わりに、牛皮シェービング屑を機械的に粉碎した不溶性コラーゲンパウダー（平均粒径5 μ m）を使用した。そして、このコラーゲンパウダーをアクリル系エマルジョン〔ヨドゾール2D540（商品名）〕中に全固形分（コラーゲンパウダー及び樹脂固形分）中のコラーゲンパウダー含量が10wt%となるように配合して混合し、表面仕上げ剤の溶液を得た。

次に、実施例1と同様にして、この表面仕上げ剤の溶液をポリ塩化ビニルシートに塗布した後、乾燥させて表面仕上げ層の形成されたシートを得た。

【0019】

〔比較例2〕

実施例1に係る機能性タンパク質に代わりに、水溶性ゼラチン（平均分子量3000）を使用した。そして、この水溶性ゼラチンをアクリル系エマルジョンに配合して混合し、表面仕上げ剤のの溶液を得た。

次に、実施例1と同様にして、この表面仕上げ剤の溶液をポリ塩化ビニルシートに塗布した後、乾燥させて表面仕上げ層の形成されたシートを得た。

【0020】

〔比較例3〕

タンパク質を含まないアクリル系エマルジョン〔ヨドゾール2D540（商品名）〕を実施例1と同様にしてポリ塩化ビニルシートに塗布した後、乾燥させて表面仕上げ層の形成されたシートを得た。

【0021】

〔実施例2〕

実施例1で得られた表面仕上げ層の形成されたシートを、エナメル調ポリ塩化ビニルレザーに接着剤を使用してラミネートすることにより、表面仕上げ層を有するエナメル調ポリ塩化ビニルレザーを得た。

〔比較例4〕

評価用にエナメル調塩化ビニルレザーを本比較例とした。

【0022】

〔特性の評価〕

実施例1と比較例1～3に対して、表面タッチ感、防汚性（耐水性）及び透明度を評価した。実施例2と比較例4に対しては、光沢度を測定し、また実用テストの結果を測定した。それらの結果を表1に示す。

【0023】

前記表面タッチ感は、評価用試料の表面を手で触った時の手触りを20人に下記の基準で評価してもらい、その20人の評価の平均をとった。

- 5点…タッチ感が非常によい
- 4点…タッチ感がよい
- 3点…普通
- 2点…タッチ感が悪い
- 1点…タッチ感が非常に悪い

【0024】

前記防汚性（耐水性）は、評価用試料に水、醤油、台所用洗剤（濃度1g/1000ml）を1滴落とし、24時間後に乾いた布で拭き取って表面状態を観察することにより評価した。

前記透明度は、肉眼で判断することにより評価した。

前記光沢度は、JIS K 7105の60度鏡面反射法に準拠して評価した。

【0025】

前記実用テストは、得られたレザーにミシン掛けを行い、ランダムに選んだ10人に下記の基準で評価してもらい、その10人の評価の平均をとった。

- 5点…滑り性が良く、ミシンを非常にかけやすい
- 4点…適度な滑り性があり、ミシンをかけやすい
- 3点…普通
- 2点…タック性があり、ミシンをかけにくい
- 1点…タック性が強く、ミシンを非常にかけにくい。

【0026】

【表1】

	表面 タッチ 感	実用 テスト	防 汚 性			透明度	光沢度
			水	醤油	洗剤		
実施例1	4.1	—	異常なし	異常なし	異常なし	透明	—
比較例1	4.2	—	異常なし	異常なし	異常なし	曇りあり	—
比較例2	3.9	—	①ぬめり	②色残る	①ぬめり	透明	—
比較例3	2.0	—	異常なし	異常なし	異常なし	透明	—
実施例2	4.3	4.6	—	—	—	—	85.6%
比較例4	1.5	1.5	—	—	—	—	89.8%

①…表面にぬめりが発生した。 ②拭き取っても醤油の色が残った。

【0027】

表1より、実施例1に係るポリ塩化ビニルシートは、表面仕上層に機能性タンパク質が含まれているため、表面タッチ感、防汚性及び透明度のいずれにも優れていることわかる。従って、このポリ塩化ビニルシートは、例えばテーブルクロスとして好適である。

【0028】

一方、比較例1に係るポリ塩化ビニルシートは、表面仕上層に含まれているタンパク質が不溶性コラーゲンパウダーであるため、表面タッチ感と防汚性については問題ないが、透明度についてはすりガラス様の曇りが発生して見栄えが悪い。

【0029】

比較例2に係るポリ塩化ビニルシートは、表面仕上層に含まれているタンパク質が水溶性ゼラチンであるため、表面タッチ感と透明度については問題ないが、防汚性については問題があった。また、水に当たると水溶性ゼラチンが溶け出し、実用上問題があった。

【0030】

比較例3に係るポリ塩化ビニルシートは、表面仕上層にタンパク質が含まれ

ていないため、防汚性と透明度については問題ないが、表面タッチ感については不良であった。

【0031】

実施例2に係るエナメル調ポリ塩化ビニルレザーは、表面仕上げ層に機能性タンパク質が含まれているため、表面タッチ感と光沢度が良好であることわかる。また、非常にミシンをかけ易く、実用テストも良好である。

【0032】

一方、比較例4に係るエナメル調ポリ塩化ビニルシートレザーは、表面仕上げ層にタンパク質が含まれていないため、光沢度は良好であっても、表面タッチ感が劣っている。また、ミシンを非常にかけにくく、実用テストについては不良である。

【0033】

〔実施例3〕

実施例1で得られた機能性タンパク質5wt%溶液を4重量部、ウレタン系エマルジョン〔UN-11（商品名）、共栄社化学株式会社製〕を2重量部、水94重量部をドラム染色機に投入した。

次に、この染色機中に、浴比が1:20となるように染色上がりのパンティストッキングを入れ、40℃で15分間浸漬処理を行った後、ピックアップ率30%となるように遠心脱水した。この後、このパンティストッキングをスチーム乾燥して熱セットすることにより、繊維表面にタンパク質が固着したパンティストッキングを得た。

【0034】

〔比較例5〕

実施例3で使用したパンティストッキングと同じ糸構成の市販のパンティストッキングを本比較例とした。

〔比較例6〕

実施例3に係る染色上がりのパンティストッキングを本比較例とした。

【0035】

〔比較例7〕

実施例3において、ウレタン系エマルジョン〔UN-11（商品名）〕を2重量部、水98重量部をドラム染色機に投入した。

その他は、実施例3と同様にしてパンティストッキングを加工した。

〔比較例8〕

実施例3に係る機能性タンパク質に代わりに、水溶性フィブロイン（平均分子量4800）を使用し、実施例3と同様にして繊維表面にフィブロインが固着したパンティストッキングを得た。

【0036】

〔特性の評価〕

実施例3と比較例5～8のパンティストッキングに対して、吸水性と表面タッチ感を評価し、摩擦帯電圧を測定した。それらの結果を表2に示す。また、実施例3と比較例7、8のパンティストッキングに対しては、タンパク質の付着状態を確認した。それらの結果を図2～4に示す。

前記吸水性は、JIS L 1096-A法に準拠して測定した。

前記表面タッチ感は、前記実施例1に係る表面タッチ感の評価方法と同じである。

前記摩擦帯電圧は、JIS L 1094-B法に準拠して測定した。

【0037】

前記タンパク質の付着状態は、パンティストッキングを1リットル水中で40℃、24時間強く攪拌して強制的に付着物を抽出した後、その水を蒸発させて残留分をFTIR（フーリエ変換赤外分光光度計）を使用して測定した。

実施例3については洗濯を10回、比較例8については洗濯を5回行った後、タンパク質の付着状態を測定した。前記洗濯は、家庭用1層式全自動洗濯機を使用し、家庭用洗濯洗剤〔モノゲンユニ（商品名）、P&G社製〕を2／リットル入れ、洗濯5分、濯ぎ2回、脱水40分間を行うことを洗濯1回とした。この洗濯の際、パンティストッキングは、洗濯ネットに入れておいた。

【0038】

なお、実施例1で得られた機能性タンパク質5wt%溶液を乾燥固化させたものについて、このFTIR測定を行った結果を図1に示す。図1によれば、アミド

結合に起因するタンパク質のピークが 1550cm^{-1} 、 1650cm^{-1} 付近に見られる。

【0039】

【表2】

	表面 タッチ感	吸水性	摩擦帯電 圧 (v)
実施例 3	4.2	1 秒以下	1200
比較例 5	3.6	5 分以上	3800
比較例 6	3.0	5 分以上	2400
比較例 7	3.2	5 分以上	4300
比較例 8	3.4	10 秒	1600

【0040】

表2より、実施例3に係るパンティストッキングは、繊維表面に機能性タンパク質が固着しているため、表面タッチ感が良好であることがわかる。また、吸水性も良好であり、汗を素早く吸収してムレ感を速やかに解消できる。更に、帯電防止性も優れている。そして、このような効果は、ポリエステル等の布基材に機能性タンパク質を有する表面仕上げ層が形成されている場合にも同様に得られる。

また、図2のFTIRの測定結果より、 1550cm^{-1} 、 1650cm^{-1} 付近にタンパク質のピークが見られ、洗濯を10回行った後でも機能性タンパク質が繊維表面から流出しないで保持されていることがわかる。

【0041】

比較例5及び6に係るパンティストッキングは、繊維表面にタンパク質が固着していない市販のものであるため、表面タッチ感は普通であるが、吸水性が不良であって、汗を素早く吸収できず、ムレ感が残る。また、帯電防止性に劣っている。

【0042】

比較例7に係るパンティストッキングも、繊維表面にタンパク質が固着してい

ないため、吸水性と帯電防止性に劣っている。

比較例 8 に係るパンティストッキングは、タンパク質が水溶性フィブロインであるため、表 3 より、表面タッチ感、吸水性、帯電防止性は優れているが、図 4 より、タンパク質特有のピークが見られず、洗濯を 5 回行った後においては水溶性フィブロインが繊維表から流出していることがわかる。

【0043】

【発明の効果】

本発明に係る表面仕上げ剤及び表面処理製品によれば、洗濯等に対する耐久性があって、長期間使用しても良好なタッチ感、吸水性、透明性等を維持できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で得られた機能性タンパク質の FTIR による測定結果である。

【図 2】

実施例 3 のパンティストッキングを 10 回洗濯したものに対する FTIR による測定結果である。

【図 3】

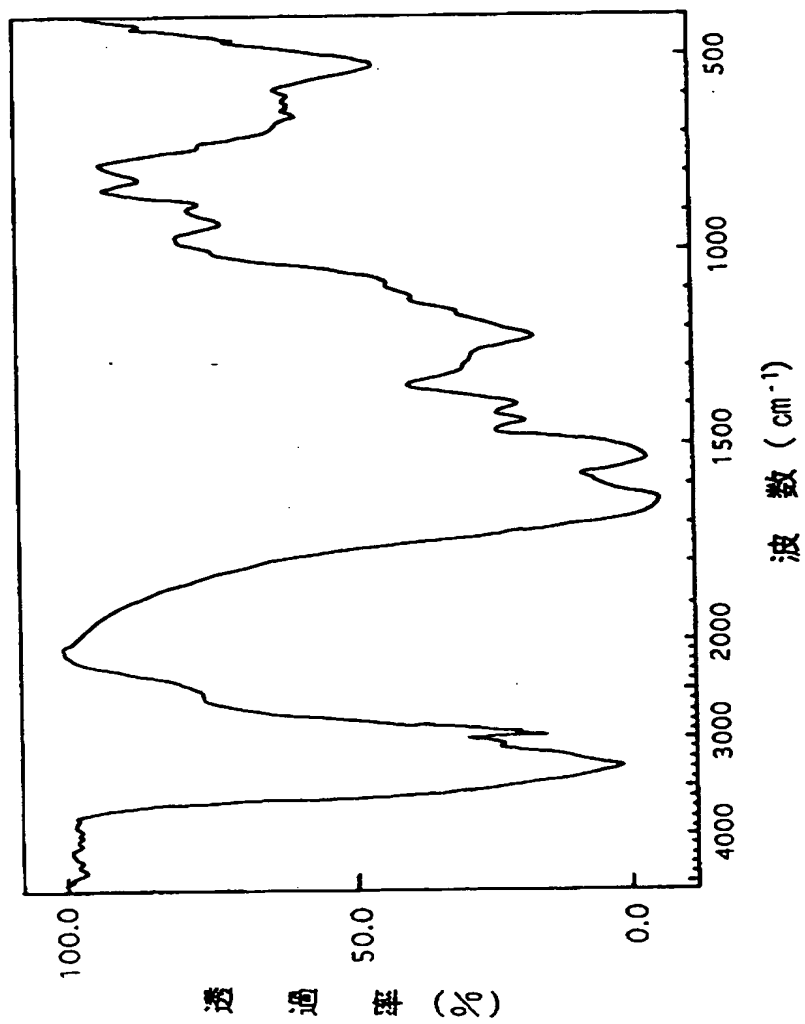
比較例 7 のパンティストッキングに対する FTIR による測定結果である。

【図 4】

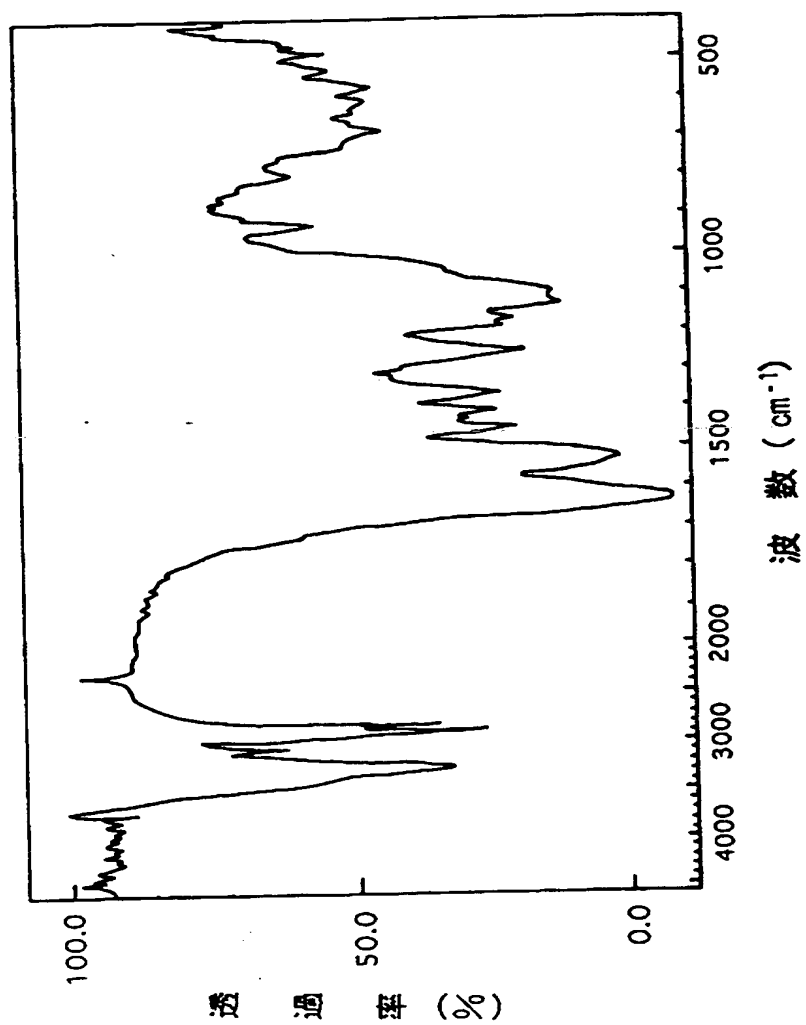
比較例 8 のパンティストッキングを 5 回洗濯したものに対する FTIR による測定結果である。

【書類名】 図面

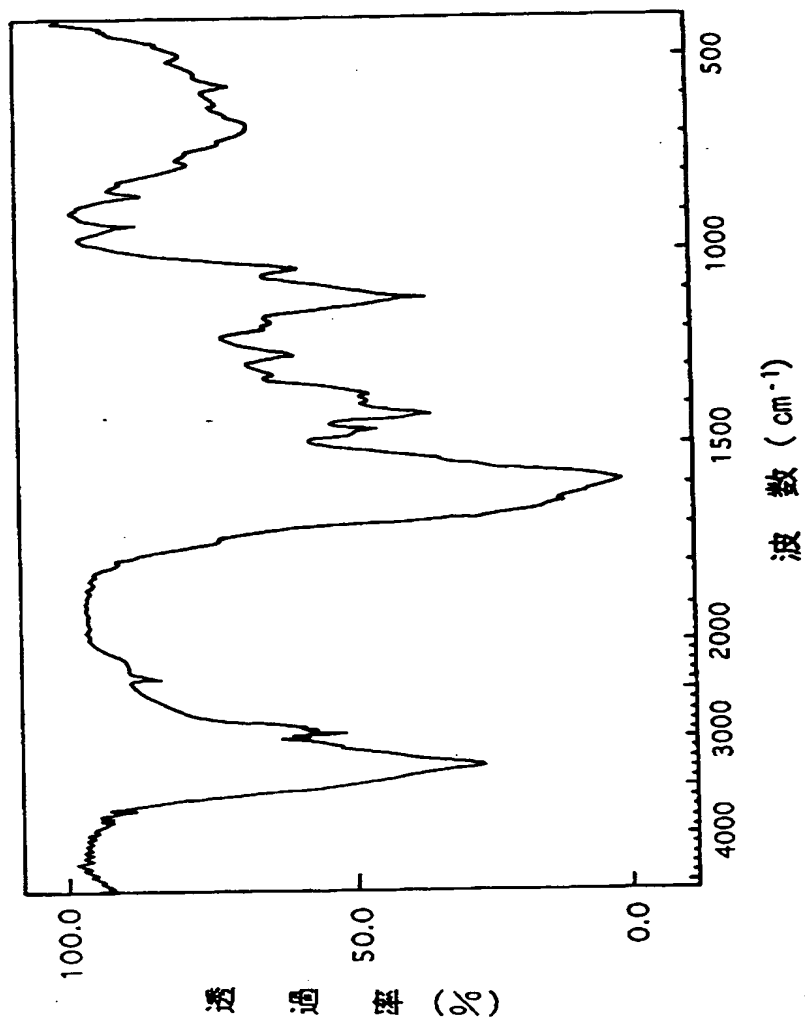
【図1】



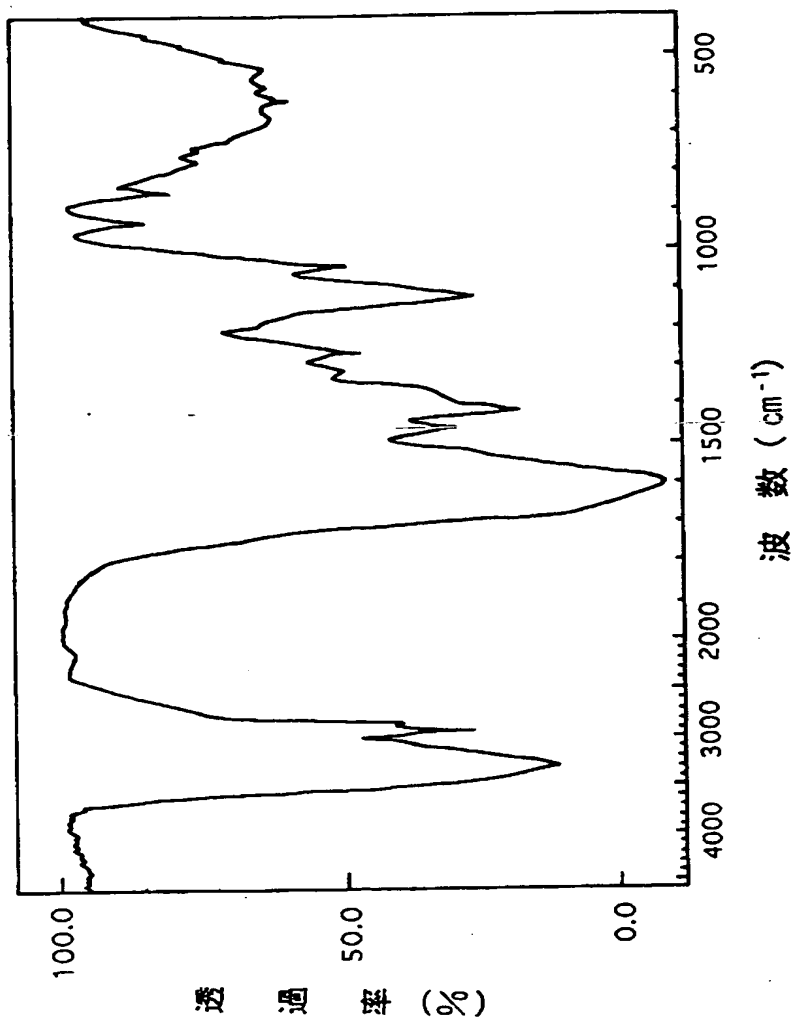
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 洗濯等に対する耐久性があって、長期間使用しても良好なタッチ感、吸水性、透明性等を維持できる表面仕上げ剤及び表面処理製品を提供する。

【解決手段】 本発明に係る表面仕上げ剤は、ホエー（乳漿）等のタンパク質含有水溶液にジイソシアネート化合物等の架橋剤を混合し、pHをタンパク質の等電点以上とすることにより得られた機能性タンパク質と、水系樹脂とを含むものである。前記水系樹脂とは、溶媒が水の樹脂を指し、アクリル系等のエマルジョンとポリビニルアルコール等の水溶性樹脂が含まれる。前記処理により得られた機能性タンパク質は、水溶性であるが、熱固着後は水に不溶性となる。表面処理製品は、この表面仕上げ剤によって表面処理されたものである。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000183657
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目6番1号
【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100079083
【住所又は居所】 東京都杉並区荻窪5丁目26番13号 荻窪TMビル 3F 木下特許商標事務所
【氏名又は名称】 木下 實三

【選任した代理人】

【識別番号】 100094075
【住所又は居所】 東京都杉並区荻窪5丁目26番13号 荻窪TMビル 3F 木下特許商標事務所
【氏名又は名称】 中山 寛二

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日	1995年 5月 1日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝五丁目6番1号
氏 名	出光石油化学株式会社